

## The efficacy of ciprofloxacin removal by Chitosan/Zeolite composite from aqueous solution: Response surface methodology, kinetic and isotherm studies

Hosein Alidadi<sup>1</sup>, Maryam Dolatabadi<sup>2\*</sup>, Marjan Mehrabpour<sup>2</sup>, Aliakbar Dehghan<sup>3</sup>

1-Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Science Research Center, School of Public Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran

2-M.Sc Student of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran

3- PhD Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### Abstract

**Background and Aims:** Antibiotics are potential pollutants that their disposal and release into the environment and especially aqueous solutions may result in serious problems. Owing to the high toxicity and low biodegradability of these compounds, their residuals may have adverse effects on human health and other organisms. In this study, the removal of ciprofloxacin by chitosan composite/zeolite was investigated.

**Materials and Methods:** The effect of various parameters including initial concentration of antibiotic, solution pH, adsorbent dosage, and contact time on the process was studied. The design expert software and response surface methodology were used to investigate the effects of operating variables and optimization conditions. Kinetic and adsorption isotherm studies were done and physical and structural features were determined using SEM, FT-IR and pH<sub>pzc</sub>. In carrying out this study and the use of resources, ethical issues were all considered.

**Results:** The maximum removal efficacy of ciprofloxacin (97.5%) was at initial concentration 5mg/L, pH 7, adsorbent dosage 2 g/L, and contact time 37.5 min. The initial concentration of ciprofloxacin and adsorbent dosage were most effective parameters on the removal efficiency. Adsorption isotherm studies revealed that the experimental data best fitted to the Langmuir isotherm model ( $R^2=0.9995$ ). Kinetic studies identified second order model as a suitable model for description of adsorption process ( $R^2=0.9973$ ).

**Conclusion:** The present study showed that the adsorption process by chitosan / zeolite composite as a suitable adsorbent can be a cost effective and good alternative to remove antibiotics from aqueous solutions.

**Keywords:** Ciprofloxacin, Adsorption, Chitosan/Zeolite, Aqueous solutions, Response Surface Methodology

**Corresponding Author:** Iran, Mashhad, 18th Daneshgah Street, Department of Environmental Health.

**Email:** dolatabadimaryam222@gmail.com

**Received:** 16 Feb 2017

**Accepted:** 3 Jun 2017

## بررسی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از کامپوزیت کیتوزان/ژئولیت از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ: بررسی سینتیک و ایزوترم‌های جذب

حسین علیدادی<sup>۱</sup>، مریم دولت آبادی<sup>۲\*</sup>، مرجان مهربان پور<sup>۳</sup>، علی اکبر دهقان<sup>۳</sup>

۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران  
۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران  
۳- دانشجوی دکتری بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

### چکیده

**زمینه و اهداف:** آنتی بیوتیک‌ها از جمله آلاینده‌هایی هستند که دفع و رها سازی آن‌ها در محیط می‌تواند مشکلات زیست محیطی جدی را به وجود آورد. باقیمانده این ترکیبات به دلیل سمیت و تجزیه پذیری پایینی که دارند، اثرات سویی بر سلامت داشته و حذف آن‌ها از محیط امری ضروری است.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه تأثیر متغیرهای مختلف شامل غلظت اولیه آنتی بیوتیک، pH محلول، دُز جاذب و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. جهت بهینه سازی پارامترها از نرم افزار طراحی آزمایش (DOE) و متدولوژی سطح پاسخ استفاده شد. مطالعات سینتیک و ایزوترم‌های جذب و همچنین ویژگی‌های ساختاری جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، FT-IR و پتانسیل در نقطه ایزو الکتریک تعیین گردید. در انجام این طرح و استفاده از منابع، رعایت موازین اخلاقی انجام شد.

**یافته‌ها:** حداکثر راندمان حذف آنتی بیوتیک در غلظت اولیه ۵ mg/L، pH برابر با ۷، دُز جاذب ۲ g/L و زمان واکنش ۳۷/۵ دقیقه، ۹۷/۵٪ به دست آمد. غلظت اولیه آنتی بیوتیک و دُز جاذب به ترتیب مؤثرترین پارامترها بر کارایی حذف شناخته شدند. جذب سیپروفلوکساسین از ایزوترم لانگمویر ( $R^2=0/9995$ ) و سینتیک درجه دوم ( $R^2=0/9973$ ) تبعیت می‌کند.

**نتیجه گیری:** این مطالعه نشان داد که فرایند جذب با استفاده از کامپوزیت کیتوزان/ژئولیت می‌تواند به عنوان جاذب مناسب، جایگزین جاذب‌های گران قیمت و پر هزینه گردد.

**کلید واژه‌ها:** سیپروفلوکساسین، جذب سطحی، کیتوزان/ژئولیت، محلول‌های آبی، روش سطح پاسخ

## مقدمه

یکی از مشکلاتی که امروزه نظام‌های سلامت در دنیا با آن روبرو هستند، تجویز و یا مصرف بی‌رویه داروها است. در این میان آنتی‌بیوتیک‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. در سال‌های اخیر با پیشرفت در علوم پزشکی و داروسازی و همچنین به دلیل افزایش و شیوع بیماری‌ها، استفاده از داروها، فزونی یافته است. آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله مواد دارویی هستند که به طور گسترده‌ای در پزشکی و دامپزشکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و همچنین در مقادیر کم به عنوان محرک رشد به غذای حیوانات نیز افزوده می‌شوند [۱، ۲]. سیپروفلوکساسین ( $C_{17}H_{18}FN_3O_3 \cdot HCl, H_2O$ )، یکی از مهم‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های سنتتیک و از گروه فلوروکوئینولون‌ها می‌باشد که کاربرد گسترده‌ای در پزشکی و دامپزشکی دارد، حضور اتم فلئور در ترکیب این آنتی‌بیوتیک، باعث ایجاد ثبات و پایداری آن شده است [۳، ۴]. مطالعات نشان داده است که غلظت سیپروفلوکساسین در محدوده نانو تا میلی‌گرم در لیتر در آب‌های سطحی، در غلظت‌های بالاتر از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در نزدیک کارخانجات داروسازی شناسایی شده است. حضور این آنتی‌بیوتیک در آب آشامیدنی ممکن است باعث ایجاد سردرد، اسهال، عصبی بودن، لرزش، تهوع، استفراغ، واکنش‌های آلرژیک شده و در صورت وجود با غلظت‌های نسبتاً بالاتر، عوارض جدی از جمله نارسایی حاد کلیه، بالا رفتن آنزیم‌های کبدی و ترومبوسیتوپنی ایجاد می‌کند و باعث تداخل در فتوستتر گیاهان آبی شود، بنابراین لزوم حذف این آنتی‌بیوتیک از محیط زیست امری ضروری است [۵، ۶].

تاکنون تکنیک‌های مختلفی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از آب و فاضلاب بکار گرفته شده است از جمله می‌توان به روش‌های فیزیکی مانند فیلتراسیون غشایی، جذب سطحی و اسمز معکوس [۸-۶]، روش‌های بیولوژیکی [۹]، روش‌های شیمیایی مانند الکتروکواگولاسیون، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مانند الکتروفتون [۱۰]،  $UV/H_2O_2/O_3$  [۱۱] و تجزیه فتوکاتالیستی [۱۲] اشاره کرد. هر یک از تکنیک‌های تصفیه‌ای ذکر شده دارای مزایا و معایبی هستند، از جمله آن‌ها می‌توان به روش‌های بیولوژیکی اشاره کرد که در غلظت‌های بالای آنتی‌بیوتیک باعث ایجاد سمیت در میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در تصفیه شده و جرم بیولوژیکی زیادی را تولید می‌کنند [۹، ۱۳]. روش‌های شیمیایی به دلیل نیاز به مواد شیمیایی و محل برای نگهداری آن‌ها و تولید لجن که لزوم استفاده از تأسیسات دفع لجن را ضروری می‌نماید [۱۴] و روش‌های اکسیداسیون پیشرفته که علیرغم اینکه کارایی بالایی که در امر تصفیه دارند، نیازمند مصرف انرژی بوده که در کشورهای کمتر توسعه یافته به دلیل محدودیت اقتصادی چندان مورد استقبال قرار نگرفته‌اند. در مقابل تکنیک جذب سطحی که یکی از روش‌های موثر برای

تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد به دلیل طراحی ساده، سهولت در مدیریت، راندمان بالا، تولید لجن کمتر، سازگاری با محیط زیست و استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس مورد استقبال محققان این حوزه قرار گرفته است [۱۵، ۱۶]. کربن فعال به دلیل ظرفیت جذب و راندمان بالا در بسیاری از فرایندهای تصفیه مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ ولی هزینه تولید و احیاء آن بالا است [۱۵]. اخیراً تحقیقات در جهت تولید مواد جاذب جایگزین به جای کربن فعال و جاذب‌های پر هزینه شدت یافته است، کیتوزان محصول  $N$ -Deacetylated کیتین است. کیتین، بعد از سلولز فراوان‌ترین پلی ساکارید طبیعی در زمین است که در کوتیکول یا اسکلت خارجی حشرات، خرچنگ‌های دریایی، میگوها و دیواره سلولی قارچ‌ها به وفور یافت می‌شود [۱۷، ۱۸]. از دیگر جاذب‌های پرمصرف می‌توان به ژئولیت‌ها اشاره کرد که در سال‌های گذشته بیش از ۵۰ نوع ژئولیت طبیعی شناخته شده که مهم‌ترین آن‌ها آنالسیم، هیولندیت، چابازیت و کلینوپتیلولیت می‌باشد. ژئولیت‌ها دارای ساختار سه بعدی آلومینوسیلیکاتی هستند. به ازای هر چهار وجهی  $AlO_4$  موجود در شبکه ژئولیت، یک بار منفی در شبکه ایجاد می‌شود. سیلیسیم به صورت کاتیون  $Si^{4+}$  و آلومینیوم به صورت کاتیون  $Al^{3+}$  است [۱۹، ۲۰]. منابع عظیمی از ژئولیت، به ویژه کلینوپتیلولیت در مناطقی از ایران مانند دماوند، سمنان، میانه، طبس، کرمان، زاهدان وجود دارد که دسترسی به این جاذب ارزان قیمت را برای مصارف گوناگون امکان پذیر می‌سازد [۲۰]؛ لذا در این مطالعه با ترکیب این دو جاذب و تهیه کامپوزیت کیتوزان/ژئولیت سعی در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین شده است و تأثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، pH محلول، دُر جاذب و زمان واکنش پرداخته شده است.

## مواد و روش‌ها

### آماده سازی جاذب

به منظور تهیه کیتوزان، ابتدا زائدات میگو با آب گرم شسته شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در زیر نور خورشید خشک گردید. زائدات خشک شده خرد شد و جهت انجام مراحل معدنی زدایی، پروتئین زدایی و دی استیلاسیون آماده گردید. مرحله معدنی زدایی و پروتئین زدایی توسط محلول ۱ مولار اسیدکلریدریک با نسبت وزنی/حجمی ۱ به ۲۰ به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق انجام شد. دی استیلاسیون توسط محلول سود ۵۰ درصد با نسبت وزنی/حجمی ۱ به ۲۰ به مدت ۲ ساعت و در دمای  $100^\circ C$  صورت گرفت. بعد از شست و شو با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای  $60^\circ C$  در آون خشک گردید. جهت تهیه کامپوزیت، ۸ گرم از کیتوزان تولیدشده

پتاسیم ۰/۰۱ مولار به صورت مجزا در ۶ ظرف اضافه شد. سپس pH محلول اولیه در محدوده ۱۲-۲ به وسیله اسیدکلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار تنظیم شد. سپس ۱ گرم جاذب به هر کدام از ظروف مورد نظر اضافه شد و برای ۴۸ ساعت توسط همزن مغناطیسی به هم زده شد. در ادامه pH نهایی محلول با استفاده از pH متر اندازه گیری شد. نمودار pH نهایی در مقابل pH اولیه رسم شد. نقطه تلاقی دو منحنی به عنوان pH نقطه ایزو الکتریک معرفی می گردد [۱۵].

### طراحی مطالعه و بهینه سازی

در این مطالعه با استفاده از نرم افزار DesignExpert به بررسی تأثیر فاکتورهای غلظت اولیه آنتی بیوتیک، pH، دُز جاذب و زمان واکنش پرداخته شد. محاسبه حجم نمونه و تعداد آن با روش سطح پاسخ (RSM) و با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) انجام گرفت [۲۵، ۲۶]. فاکتورهای مورد مطالعه شامل غلظت اولیه آنتی بیوتیک، pH، دُز جاذب و زمان واکنش می باشد. همچنین راندمان حذف به عنوان پاسخ در طراحی آزمایشات انتخاب شد که در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. پس از انجام آزمایشات و وارد کردن مقادیر پاسخ در جدول طراحی آزمایش نرم افزار، انتخاب مدل صورت گرفت. جهت تجزیه و تحلیل داده ها از آزمون ANOVA استفاده شد که در آن عدم برازش داده ها (P-value, Lack of fit)، F-value و R<sup>2</sup> تعیین شدند [۲۷]. در واقع F-value شاخصی جهت ارزیابی معنادار بودن مدل است که هر چه مقدار عددی آن بزرگتر باشد، مدل معنادارتر است و P-value کمتر از ۰/۰۵ مورد تایید مدل می باشد. متغیر پاسخ در قالب مدل رگرسیون چند جمله ای که در معادله ۳ نمایش داده شده است به صورت تابعی از متغیرهای مستقل ارائه گردید [۱۵، ۲۸].

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2$$

(۳)

در معادله فوق، Y متغیر پاسخ، b<sub>i</sub> عرض از مبدأ، b<sub>i</sub> ضریب رگرسیون محاسبه شده از مقادیر بدست آمده از Y و X<sub>i</sub> سطوح کد گذاری شده از متغیرهای مستقل است، بخش های X<sub>i</sub>X<sub>j</sub> و X<sub>i</sub><sup>2</sup> به ترتیب شامل ضوابط برهمکنش (اثر متقابل) و اثر درجه دوم می باشد [۱۵، ۲۵]. در انجام این پژوهش در تمامی مراحل انجام آزمایشات و همچنین استفاده از منابع، رعایت موازین اخلاقی انجام شد.

### یافته ها

#### مشخصات سطحی جاذب

#### پتانسیل در نقطه ایزو الکتریک

در مرحله قبل در ۴۰۰ میلی لیتر محلول اسید استیک ۲ درصد وزنی با هم زدن پیوسته، حل گردید. ۴۰ گرم ژئولیت نیز در ۴۰۰ میلی لیتر آب مقطر پخش و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. محلول کیتوزان به سوسپانسیون ژئولیت اضافه گردید و به مدت ۱/۵ ساعت هم زده شد. در ادامه با افزودن محلول سود ۲ مولار، pH سیستم واکنش تا ۹ تنظیم گردید. نهایتاً بعد از ته نشینی، کامپوزیت با آب مقطر شسته و در دمای ۱۰۵°C خشک گردید و به عنوان جاذب در تمامی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت [۲۱].

آزمایشات جذب در یک راکتور با جریان ناپیوسته انجام شد تا تأثیر متغیرهای مختلف از جمله غلظت اولیه آنتی بیوتیک، pH، دُز جاذب و زمان واکنش بر کارایی حذف آنتی بیوتیک با استفاده از کامپوزیت کیتوزان/ژئولیت توسط مدل های ارائه شده در نرم افزار DesignExpert تعیین و مورد بررسی قرار گرفت. جهت تنظیم pH نمونه ها از اسیدکلریدریک و سود با غلظت ۰/۱ مولار استفاده شد. مقدار مشخص جاذب در زمان مشخص شده توسط نرم افزار به راکتور اضافه و در تماس با آلاینده قرار گرفت. پس از اتمام واکنش، نمونه از راکتور خارج و پس از سانتیفریوژ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis در طول موج ۲۷۲ نانومتر مورد سنجش قرار گرفت [۲۲، ۲۹] و کارایی حذف سیپروفلوکساسین و ظرفیت جذب جاذب با استفاده از معادله روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید [۲۳، ۲۴].

$$\% R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

(۱)

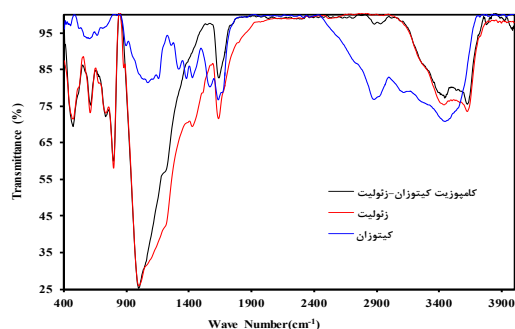
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

(۲)

R/%: کارایی حذف، q<sub>e</sub> میلیگرم جرم جذب شده در گرم جاذب (ظرفیت جذب)، C<sub>e</sub> غلظت اولیه آنالیت بر حسب میلیگرم در لیتر، C<sub>0</sub> غلظت ثانویه آنالیت بر حسب میلیگرم در لیتر، V: حجم محلول بر حسب لیتر، m: جرم جاذب بر حسب گرم.

### اندازه گیری پتانسیل در نقطه ایزو الکتریک

pH در نقطه ایزو الکتریک، نقطه ای که در آن تعداد بارهای مثبت و منفی با یکدیگر برابرند و یا به عبارتی pH بار روی سطح جاذب صفر است، تحت نقطه ایزو الکتریک جاذب یا pH<sub>pzc</sub> نام گذاری می شود. در pH های کمتر از pH<sub>pzc</sub> سطح جاذب دارای بار مثبت و در pH های بیشتر از pH<sub>pzc</sub> سطح جاذب دارای بار منفی می باشد. برای تعیین pH نقطه ایزو الکتریک، ۵۰ میلی لیتر از نیترات

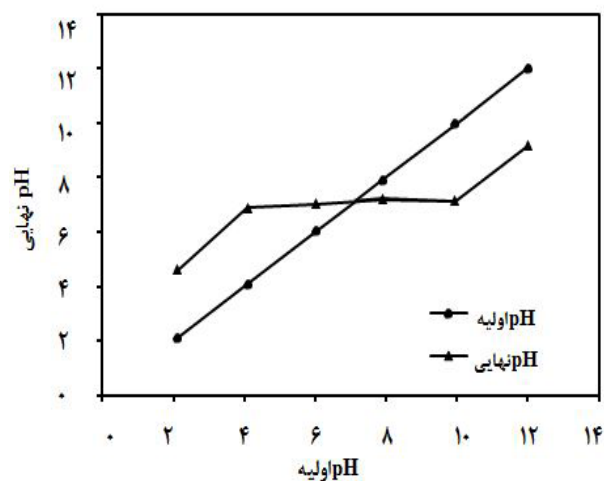


ب

شکل ۱-ب- طیف FT-IR کیتوزان، زئولیت، کامپوزیت کیتوزان زئولیت

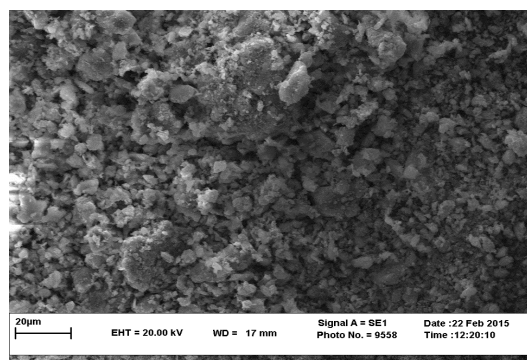
به منظور بررسی راندمان حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط کامپوزیت کیتوزان/زئولیت از طرح مرکب مرکزی یکی از روش‌های سطح پاسخ استفاده گردید و تأثیر پارامترهای غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، pH، دُز جاذب و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت میزان پاسخ در جدول شماره ۱ آورده شده است. اعتبار مدل‌های ارائه شده از طریق آزمون تحلیل واریانس (ANOVA) مورد سنجش قرار گرفت.

بعد از سپری شدن ۴۸ ساعت تماس جاذب با محلول ۰/۰۱ مولار نمک پتاسیم نیترات در pH های مختلف، pH نهایی محلول اندازه گیری شد، سپس منحنی تغییرات pH نهایی در برابر pH اولیه رسم شد و بر اساس آن pH<sub>pzc</sub> تعیین شد. همان طور که نمودار ۱ نشان می‌دهد، نقطه ایزوالکتریک جاذب برابر با ۷/۵ می‌باشد که به عنوان پتانسیل در نقطه ایزوالکتریک معرفی شد.



نمودار ۱- پتانسیل در نقطه ایزوالکتریک

تصاویر SEM برای بررسی ریخت شناسی کامپوزیت کیتوزان زئولیت قبل از فرایند جذب در شکل شماره ۱- الف نشان داده شده است. طیف‌های FT-IR کامپوزیت کیتوزان زئولیت برای بررسی گروه‌های عملکردی جاذب مورد بررسی قرار گرفت و در شکل شماره ۱-ب، طیف مربوطه نشان داده شده است.



الف

شکل ۱-الف- تصویر SEM از کامپوزیت کیتوزان زئولیت

جدول ۱- پارامترهای عملیاتی و میزان کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در اجزاهای مختلف

شماره اجرا	مقادیر کد شده				مقادیر واقعی				راندمان حذف (%)
	غلظت اولیه (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	دز جذب (g.L <sup>-1</sup> )	زمان (min)	A (mg.L <sup>-1</sup> )	B	C (g.L <sup>-1</sup> )	D (min)	
۱	۱	-۱	۱	۱	۳۸/۷۵	۵/۵	۲/۵	۴۸/۷۵	۷۱/۱۱
۲	۰	۰	۰	۰	۲۷/۵	۷	۲	۳۷/۵	۶۰/۴۵
۳	-۱	۱	۱	۱	۱۶/۲۵	۸/۵	۲/۵	۴۸/۷۵	۷۷/۰۴
۴	-۲	۰	۰	۰	۵	۷	۲	۳۷/۵	۹۷/۵
۵	۰	۰	۰	۰	۲۷/۵	۷	۲	۳۷/۵	۶۹/۰۶
۶	۰	۰	۰	۰	۲۷/۵	۷	۲	۳۷/۵	۶۳/۴۵
۷	۱	-۱	-۱	۱	۳۸/۷۵	۵/۵	۱/۵	۴۸/۷۵	۶۰
۸	۰	۰	۲	۰	۲۷/۵	۷	۳	۳۷/۵	۸۷/۷۳
۹	۱	۱	۱	۱	۳۸/۷۵	۸/۵	۲/۵	۴۸/۷۵	۵۸/۹۱
۱۰	۱	۱	۱	-۱	۳۸/۷۵	۸/۵	۲/۵	۲۶/۲۵	۵۵/۰۳
۱۱	۱	۱	-۱	-۱	۳۸/۷۵	۸/۵	۱/۵	۲۶/۲۵	۴۳/۷۶
۱۲	۱	۱	-۱	۱	۳۸/۷۵	۸/۵	۱/۵	۴۸/۷۵	۵۳/۳۲
۱۳	۱	-۱	۱	-۱	۳۸/۷۵	۵/۵	۲/۵	۲۶/۲۵	۶۴/۷
۱۴	۰	۰	۰	۰	۲۷/۵	۷	۲	۳۷/۵	۶۴/۶۸
۱۵	-۱	۱	-۱	۱	۱۶/۲۵	۸/۵	۱/۵	۴۸/۷۵	۷۰/۸
۱۶	۱	-۱	-۱	-۱	۳۸/۷۵	۵/۵	۱/۵	۲۶/۲۵	۵۱/۶۸
۱۷	-۱	۱	-۱	-۱	۱۶/۲۵	۸/۵	۱/۵	۲۶/۲۵	۵۶/۵۲
۱۸	-۱	۱	۱	-۱	۱۶/۲۵	۸/۵	۲/۵	۲۶/۲۵	۶۵/۵
۱۹	۰	۰	۰	-۲	۲۷/۵	۷	۲	۱۵	۵۵/۷۴
۲۰	-۱	-۱	۱	-۱	۱۶/۲۵	۵/۵	۲/۵	۲۶/۲۵	۷۹/۳۲
۲۱	۰	-۲	۰	۰	۲۷/۵	۴	۲	۳۷/۵	۵۴/۴۵
۲۲	۲	۰	۰	۰	۵۰	۷	۲	۳۷/۵	۴۳/۲
۲۳	۰	۰	۰	۰	۲۷/۵	۷	۲	۳۷/۵	۶۵/۵۱
۲۴	۰	۰	۰	۰	۲۷/۵	۷	۲	۳۷/۵	۶۸/۷۵
۲۵	-۱	-۱	-۱	۱	۱۶/۲۵	۵/۵	۱/۵	۴۸/۷۵	۷۴/۶۳
۲۶	۰	۰	-۲	۰	۲۷/۵	۷	۱	۳۷/۵	۴۹/۱۲
۲۷	۰	۲	۰	۰	۲۷/۵	۱۰	۲	۳۷/۵	۳۸/۶۵
۲۸	۰	۰	۰	۲	۲۷/۵	۷	۲	۶۰	۶۹/۵۹
۲۹	-۱	-۱	۱	۱	۱۶/۲۵	۵/۵	۲/۵	۴۸/۷۵	۸۲/۲۴
۳۰	-۱	-۱	-۱	-۱	۱۶/۲۵	۵/۵	۱/۵	۲۶/۲۵	۷۰/۲

$$Y_{(96)} = 67.11 - 9.43X_1 - 4.70X_2 + 6.26X_3 + 3.71X_4 - 3.90X_2^2 \quad (4)$$

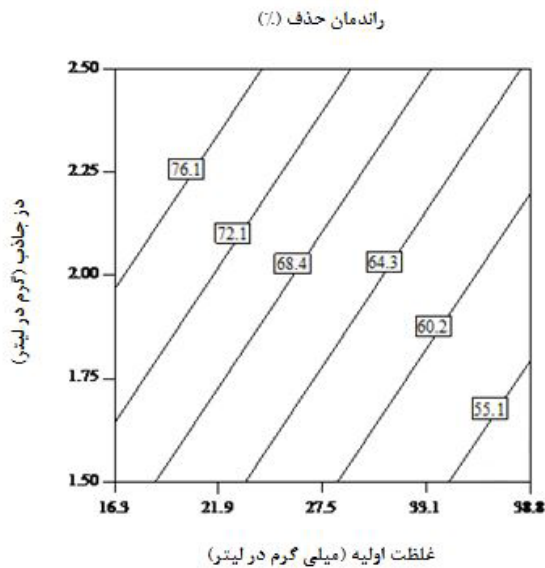
که در این رابطه،  $X_1$ ،  $X_2$ ،  $X_3$  و  $X_4$  به ترتیب مقادیر کد شده فاکتورهای غلظت اولیه آنتی بیوتیک، pH، دز جاذب و زمان واکنش می باشد. همچنین رگرسیون خطی آزمون دیگری است که برای اعتبار سنجی مدل مورد استفاده قرار گرفت [۲۷]. در این آزمون ضریب تعیین ( $R^2 = 0.8753$ )، ضریب تعیین تعدیل شده ( $Adj.R^2 = 0.8493$ ) و ضریب تعیین پیشگویی ( $Pred.R^2 = 0.7955$ ) محاسبه و گزارش شد. همچنین در هر مدل تفاوت بسیار کمی بین مقادیر  $Pred.R^2$ ،  $Adj.R^2$  و  $R^2$  مشاهده می شود.

در جدول فوق A، B، C و D نشان دهنده اثر اصلی متغیرهای مستقل به ترتیب شامل غلظت اولیه سیپروفلوکساسین، pH، دز جاذب و زمان تماس می باشد. متغیر AB نشان دهنده اثر مداخله ای غلظت اولیه سیپروفلوکساسین (فاکتور A) و pH (فاکتور B) بوده و متغیر  $A^2$  نشان دهنده اثر مربعی فاکتور A بر روی پاسخ مورد نظر می باشد. مدل ارائه شده به صورت مدل اصلاح شده با خارج کردن متغیرهای غیر معنی دار با حفظ اثرات اصلی متغیرها از مدل برای کارایی حذف آنتی بیوتیک در رابطه زیر بیان شده است.



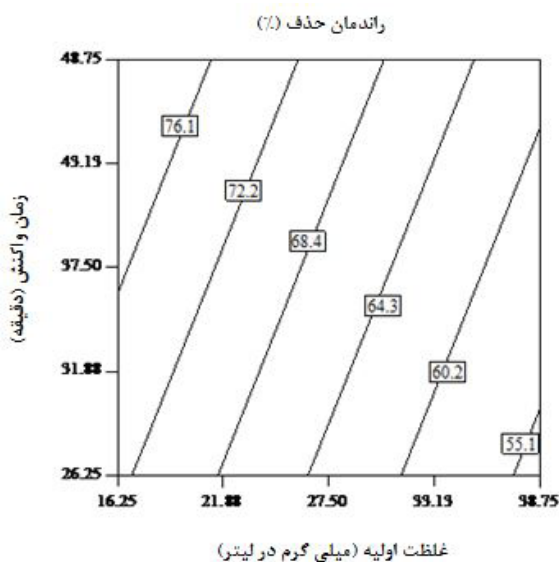
## اثر متغیرها بر فرایند

با توجه به معادله ۴، غلظت اولیه آنتی بیوتیک بیشترین تأثیر را در فرایند حذف با ضریب ۹/۴۳ و زمان واکنش تأثیر کمتری نسبت به سایر پارامترها با ضریب ۳/۷۱ از خود نشان می‌دهد. اثر متغیرهای مستقل در راندمان حذف آنتی بیوتیک به صورت نمودارهای ۲ تا ۴ نشان داده شده است. در نمودارهای ۲ تا ۴ در شرایطی رسم شده‌اند که بجز فاکتورهای مورد نظر، سایر فاکتورها در سطح صفر خود ثابت می‌باشند. نمودار ۲ تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک و pH محلول نشان داده شده است. همان طور که نمودار ۲ نشان می‌دهد با افزایش غلظت آنتی بیوتیک راندمان حذف کاهش می‌یابد، به طوری که با افزایش غلظت آنتی بیوتیک از ۱۶/۲۵ mg/L به ۳۸/۷۵ mg/L راندمان حذف از ۷۶/۵۲٪ به ۵۷/۶۷٪ کاهش می‌یابد و همچنین در pH برابر با ۶ بهترین راندمان بدست آمد و در pH های بالاتر از ۶ و پایین تر از ۶ راندمان کاهش می‌یابد.



نمودار ۳- تأثیر همزمان دو متغیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک و دز جاذب: pH برابر با ۷ و زمان واکنش ۳۷/۵ دقیقه

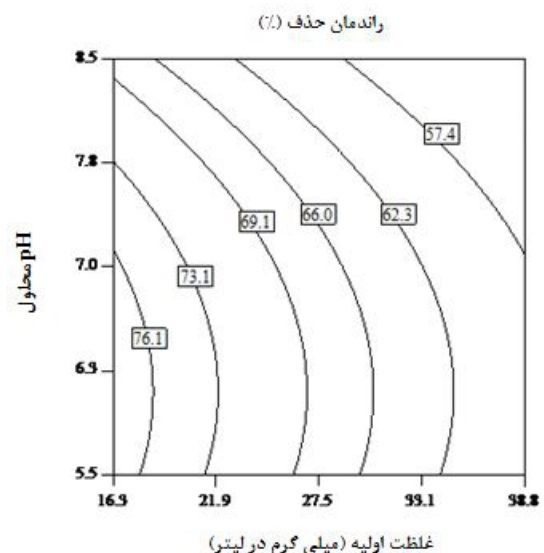
تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک و زمان واکنش در نمودار ۴ نشان داده شده است با توجه به نمودار هنگامی که غلظت آنتی بیوتیک در سطح ۱+ برابر با ۱۶/۲۵ میلی گرم بر لیتر قرار بگیرد و در مدت زمان ۲۶/۲۵ دقیقه ۵۴/۱٪ از آنتی بیوتیک حذف می‌شود. ولی هنگامی که زمان واکنش به سطح ۲+ برابر با ۳۸/۷۵ دقیقه قرار بگیرد، کارایی حذف به ۶۱/۵٪ افزایش می‌یابد.



نمودار ۴- تأثیر همزمان دو متغیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک و زمان واکنش: pH برابر با ۷ و دز جاذب برابر با ۲ g/L

## بحث

گروه‌های عاملی موجود در سطح کیتوزان، ژئولیت و کامپوزیت کیتوزان/ژئولیت در شکل شماره ۱ ب نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، گروه‌های عاملی موجود در سطح کیتوزان



نمودار ۲- تأثیر همزمان دو متغیر پارامترهای غلظت اولیه آنتی بیوتیک و pH محلول: دز جاذب ۲ g/L و زمان واکنش ۳۷/۵ دقیقه

تأثیر پارامترهای غلظت اولیه آنتی بیوتیک و مقدار جاذب در نمودار ۳ نشان داده شده است، همان طور که نمودار نشان می‌دهد با افزایش مقدار جاذب راندمان افزایش می‌یابد، به طوری که وقتی غلظت آنتی بیوتیک برابر با ۱۶/۲۵ (سطح ۱-) قرار می‌گیرد و مقدار جاذب برابر با ۱/۵ گرم بر لیتر باشد. راندمان حذف برابر با ۷۰/۳٪ می‌باشد که اگر غلظت در همین محدوده ثابت در نظر گرفته شود و مقدار جاذب برابر با ۲/۵ گرم بر لیتر برسد، کارایی حذف به ۸۲/۵٪ می‌رسد.

۱۰ اعمال شد و تأثیر آن بر راندمان حذف سنجیده شد. نتایج نشان داد که فرایند حذف توسط کامپوزیت کیتوزان/زئولیت در pH برابر با ۶/۲-۷ بهترین راندمان را از خود نشان می‌دهد و با افزایش pH کارایی حذف کاهش می‌یابد به طوری که در pH برابر با ۶ به حداکثر خود می‌رسد. تأثیر تغییر pH بر روی ملکول سیپروفلوکساسین نشان داده است که در pH های کمتر از ۶/۱ بار سطحی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین به دلیل پروتونه شدن گروه‌های آمین به صورت کاتیونی و مثبت ظاهر می‌شود. در pH های بالاتر از ۸/۷ ملکول سیپروفلوکساسین به فرم آنیونی تبدیل می‌شود که دلیل آن از دست دادن پروتون از گروه کربوکسیلیک موجود در ساختار آنتی‌بیوتیک می‌باشد. در محدوده pH ۶/۱ تا ۸/۷ در اثر دپروتونه شدن گروه کربوکسیل منجر به تولید کربوکسیلات با بار منفی می‌شود. اگرچه گروه آمین پروتونه و بار مثبت باقی می‌ماند. بنابراین در این محدوده pH بیشتر ملکول سیپروفلوکساسین در محلول آبی بدون بار و به عبارت دیگر دارای یک سر مثبت و یک سر منفی می‌باشد. شکل گیری ملکول سیپروفلوکساسین در بین ۶/۱ تا ۸/۷ در سایر مطالعات نیز تایید شده است [۲۳] و از آنجایی که pH<sub>Hpzc</sub> در نقطه ایزو الکتریک جاذب برابر با ۷/۵ می‌باشد؛ و در pH های بالاتر دارای بار منفی می‌باشد و از آنجایی که در pH های بالاتر از ۷/۵ جاذب و آنتی‌بیوتیک هر دو دارای بار منفی هم نام و در pH های کمتر از ۶/۱ جاذب و آنتی‌بیوتیک هر دو دارای بارهای مثبت بوده، بنابراین در این محدوده‌ها فرایند جذب کندتر رخ داده و در pH ۶/۱ تا ۶/۸ میزان حذف به حداکثر رسیده است، زیرا در این محدوده بارهای غیر هم نام به حداکثر مقدار خود رسیده و جاذبه الکترواستاتیک اتفاق می‌افتد.

### تأثیر دُز جاذب

بر اساس یافته‌های این بررسی دُز جاذب مهم‌ترین فاکتور موثر بر کارایی حذف سیپروفلوکساسین بود. بررسی اثر جرم جاذب در فرایندهای جذب، یکی از مهم‌ترین مسائلی است که باید مورد توجه قرار گیرد. دُز جاذب در محدوده ۱ تا ۳ گرم در لیتر اعمال شد و تأثیر آن بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین مورد سنجش قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده در غلظت ثابت از آنتی‌بیوتیک با افزایش دُز جاذب راندمان حذف افزایش می‌یابد. همان طور که نمودار ۳ نشان می‌دهد، وقتی غلظت آنتی‌بیوتیک ثابت و برابر با ۱۶/۲۵ mg/L و مقدار جاذب برابر با ۱/۵ گرم بر لیتر باشد، راندمان حذف برابر با ۷۰/۳٪ می‌باشد و هنگامی که مقدار جاذب به ۲/۵ گرم بر لیتر برسد، کارایی حذف به ۸۲/۵٪ می‌رسد. دلیل این امر را می‌توان این گونه اظهار داشت که در یک غلظت ثابت آنتی‌بیوتیک، با افزایش دُز جاذب نسبت جایگاه‌های فعال موجود

شامل:  $3447/59 \text{ cm}^{-1}$  مرتبط با گروه  $\text{NH}_2$  و ارتعاش کششی گروه OH می‌باشد. زیرا فرکانس‌هایی که در محدوده  $3200 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3600$  تشکیل می‌شوند، مربوط به گروه‌های OH- می‌باشند [۱۵].  $2877/84$  بیانگر کشش نامتقارن C-H است؛ زیرا موقعیت پیک در فرکانس‌های  $2700 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3000$  به گروه C-H مربوط می‌شود.  $1633/62$  مربوط به ارتعاشات N-H وجود گروه‌های آمین را نشان می‌دهد و جذب کششی C-O، در ناحیه  $1000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1450$  ظاهر می‌شود که در این طیف فرکانس  $1379/38$  وجود گروه عاملی C-O را تایید می‌کند. گروه‌های عاملی موجود در سطح زئولیت شامل طول موج‌های  $3622/96$ ،  $3427/92$ ،  $1635/77$  می‌باشد و همچنین وجود دو گروه عاملی، که طول موج در ناحیه  $1000/14$  مربوط به گروه Si-O-Si و طول موج  $797/46$  مربوط به گروه عاملی Si-O-Si در سطح زئولیت وجود دارد. کامپوزیت کیتوزان زئولیت وجود پیک در طول موج  $1221/34$  در کامپوزیت کیتوزان زئولیت ظاهر شده است که ترکیب کیتوزان با زئولیت را تایید می‌کند.

### تأثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک

یکی از فاکتورهای مهم و تأثیر گذار در فرایند جذب، غلظت اولیه آلاینده می‌باشد. در این مطالعه غلظت اولیه در محدوده ۵ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مورد مطالعه قرار گرفت، همان طور که نمودار ۲ نشان می‌دهد، غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بر کارایی حذف تأثیر منفی دارد، به طوری که با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک از mg/L ۱۶/۲۵ به mg/L ۳۸/۷۵ راندمان حذف از ۷۶/۵۲٪ به ۵۷/۶۷٪ کاهش می‌یابد. دلیل روند کاهشی کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه، را می‌توان این گونه تفسیر کرد که در یک مقدار ثابت دُز جاذب، مکان‌های فعال جاذب ثابت هستند؛ اما با افزایش غلظت ماده جذب شونده، تعداد مول‌های آلاینده در محیط واکنش افزایش یافته، لذا کارایی حذف کاهش می‌یابد [۲۹]. باچپاو همکاران (۲۰۱۲) در مطالعه خود با استفاده از خاک اره به عنوان جاذب در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین مشاهده کردند که با افزایش غلظت اولیه سیپروفلوکساسین از ۱۰ به ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر ظرفیت جذب از  $3/74 \text{ mg/g}$  به  $11/32 \text{ mg/g}$  افزایش می‌یابد [۴].

### تأثیر pH محلول

pH یکی از عوامل موثر در فرایندهای تصفیه از جمله جذب سطحی می‌باشد. pH محلول می‌تواند بر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون آلاینده‌های مختلف، تفکیک گروه‌های کاربردی بر روی سایت‌های فعال جاذب و نیز ساختار مولکول آنتی‌بیوتیک اثر گذار باشد؛ در واقع pH محلول، شیمی محیط آبی و پیوندهای سطح جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تغییرات pH در محدوده ۴ تا



(۲۰۱۲) در حذف تتراسایکلین توسط مونت مورینولیت زمان تعادل را ۸ ساعت به دست آوردند. همچنین در مطالعه‌ی گری از لیو و همکاران (۲۰۱۲) که با استفاده از ژئولیت به حذف تتراسایکلین پرداختند، مشاهده کردند که با افزایش زمان تماس، کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد و زمان تعادل را ۱۲۰ دقیقه بدست آوردند.

### سینتیک و ایزوترم جذب

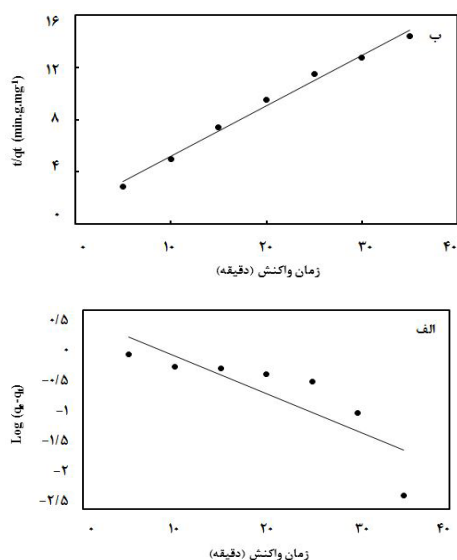
سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب راحت تأثیر قرار می‌دهد. سینتیک جذب برای تعیین مکانیزم کنترل فرآیندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیزم‌های نفوذ استفاده می‌گردد. در واقع معادلات سینتیکی به منظور تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جاذب شونده در واحد زمان و یا برای بررسی متغیرهای موثر بر سرعت واکنش به کار می‌رود [۳۰]. فرم خطی سینتیک درجه اول در معادله ۵ نشان داده شده است

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t / 2.303 \quad (5)$$

$q_t$  برابر با  $(\text{mg/g})$  مقدار جرم جذب شده در زمان  $t$  و  $q_e$  مقدار جرم جذب شده در حالت تعادل  $(\text{mg/g})$  و  $k_1$  ثابت تعادلی سرعت سینتیک مرتبه اول  $(\text{min}^{-1})$  می‌باشد. رابطه خطی این معادله ۶ به شرح زیر می‌باشد [۳۱].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

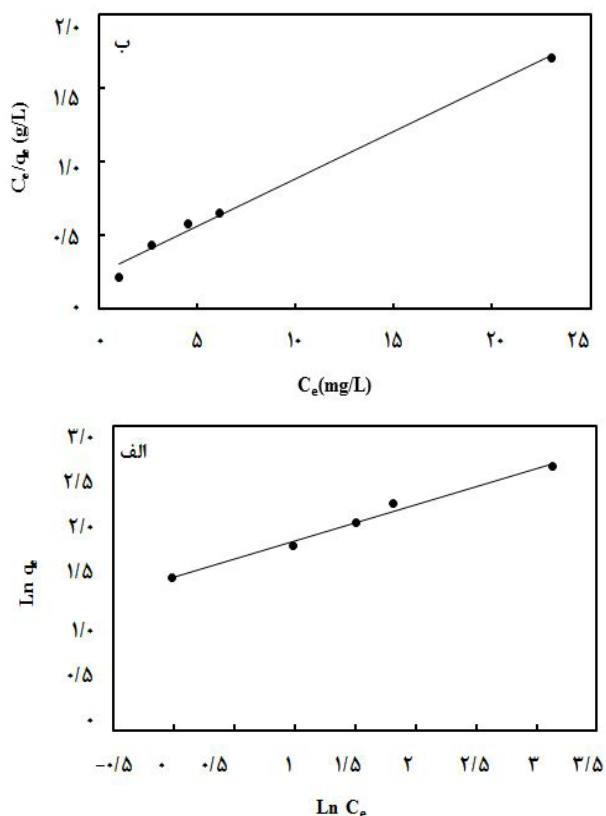
که  $q_e$  مقدار  $\text{mg/g}$  جرم جذب شده در حالت تعادل و  $K_p$  ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک درجه دوم است. سینتیک درجه اول و دوم در نمودار ۴ نشان داده شده است.



در سطح جاذب نسبت به مولکول‌های ماده جاذب شونده (آلاینده) بالا بوده، در نتیجه کارایی حذف افزایش می‌یابد. در حالی که در مقادیر کم جاذب، نسبت جایگاه‌های فعال نسبت به مولکول‌های ماده جاذب شونده کمتر بوده و در نتیجه جذب کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش جاذب بیش از مقدار بهینه، ظرفیت جذب از میزان حداکثر آن که برابر با  $15/52 \text{ mg/g}$  کاهش یافته و این نیز به دلیل اینکه با افزایش دز جاذب ظرفیت کل جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب به طور کامل مورد استفاده قرار نگرفته است، لذا باعث کاهش ظرفیت جذب می‌گردد. این پدیده را می‌توان به استفاده از سطح در دسترس در شکل غیر اشباع جاذب نسبت داد. نتایج نشان می‌دهد، الگوی جذب در شکل غیر اشباع جاذب باعث استفاده نامطلوب از فضاهای موجود می‌شود، این مسئله در طراحی اقتصادی فرایند در اندازه‌های بزرگ بسیار حایز اهمیت است. در این مطالعه در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر از آنتی‌بیوتیک دز جاذب ۲ گرم بر لیتر به عنوان میزان بهینه معرفی شد با توجه به اینکه تا دز ۲ گرم بر لیتر کارایی حذف افزایش یافته است و علیرغم افزایش مقدار جاذب، افزایش در کارایی حذف حاصل نشده است؛ به عبارتی میزان حذف ثابت مانده است. می‌توان استنباط کرد که مقدار آنتی‌بیوتیک قابل جذب توسط جاذب به همان مقدار جذب شده تا دز ۲ گرم بر لیتر بوده است. به عبارتی غلظت آنتی‌بیوتیک در محلول به حدی کم می‌شود که دیگر قابل جذب نیست. مطالعه صورت گرفته توسط دهقانی و همکاران (۲۰۱۷) نیز نشان داد که با افزایش دز جاذب (کامپوزیت کیتوزان/ژئولیت) کارایی حذف رنگ افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش تعداد مکان‌های جذب می‌باشد و افزایش مقدار جاذب سبب کاهش ظرفیت جذب از مقدار حداکثر ظرفیت جذب  $17/77 \text{ mg/g}$  می‌گردد [۲۱].

### تأثیر زمان واکنش

مسئله مهم هنگام کاربرد سیستم جذب، فراهم آوردن یک زمان تماس موثر تحت شرایط معین است. در این مطالعه زمان تماس در محدوده ۱۵ تا ۶۰ دقیقه اعمال و تأثیر آن بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نمودار ۴ نشان می‌دهد که عمل جذب برای آنتی‌بیوتیک روند افزایشی دارد و با توجه به غلظت آنتی‌بیوتیک فرایند جذب در زمان‌های مختلفی به تعادل می‌رسد. برای غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر در زمان ۳۷ دقیقه فرایند جذب به تعادل می‌رسد و پس از آن روند نسبتاً ثابتی را از خود نشان می‌دهد، تأثیر زمان تماس را می‌توان این گونه تفسیر کرد که با افزایش زمان تماس، احتمال برخورد مولکول‌های آلاینده با جاذب افزایش می‌یابد، در نتیجه کارایی حذف افزایش و به عبارتی مقدار باقی مانده کاهش و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. لین و همکاران



نمودار ۵- الف) ایزوترم فروندلیچ ب) ایزوترم لانگمویر

در ایزوترم فروندلیچ زمانی که  $K_f$  افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده بین جذب شونده مورد نظر افزایش می‌یابد و همچنین مقدار  $n$  بین ۱ تا ۱۰ نشان دهنده فرآیند جذب مناسب می‌باشد. اگر مقدار  $n$  نزدیک به ۱ باشد، هتروژن بودن سطح کم اهمیت‌تر و اگر نزدیک به ۱۰ باشد مهم‌تر می‌شود. پارامترها و ضرایب مربوطه در جدول شماره ۳ به صورت خلاصه ذکر گردیده است.

جدول ۳- پارامترها و ضرایب همبستگی مدل‌های ایزوترم

ایزوترم لانگمویر		
$q_m$ (mg/g)	$b$	$R^2$
۱۵/۵۲	۰/۶۸۹	۰/۹۹۱۸
ایزوترم فروندلیچ		
$K_f$	$n$	$R^2$
۴/۷۵	۲/۷۹	۰/۹۸۴۵

در این مطالعه مقادارهای محاسبه شده  $K_f$  برابر ۴/۷۵ می‌باشد و مقدار عددی  $n$  برابر ۲/۷۹ می‌باشد که بین بازه تعیین شده می‌باشد. بنابراین فرآیند جذب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین روی جاذب مورد مطالعه مناسب می‌باشد.

پارامترها و ضرایب مربوطه در جدول شماره ۲ به صورت خلاصه ذکر گردیده است.

جدول ۲- پارامترها و ضرایب مربوطه سینتیک

سینتیک درجه اول		
$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
۱/۹۰۷	۰/۰۳۲۰	۰/۷۸۶۲
سینتیک درجه دوم		
$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
۰/۲۳۰۴	۱/۹۱	۰/۹۹۸۴

ایزوترم جذب، چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می‌کند. در این مطالعه دو ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر مورد مطالعه قرار گرفت. مدل لانگمویر برای جذب تک لایه‌ای بر روی سطح ماده جاذب، دارای مکان‌های جذب محدود و یکسان معتبر است. معادله خطی ایزوترم لانگمویر به صورت معادله (۷) می‌باشد [۳۲، ۳۱].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

در این رابطه  $q_e$  مقدار جزء جذب شده در جرم جسم جاذب بر حسب  $mg/g$  و  $q_m$  نشان دهنده ظرفیت جذب،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب  $mg/l$  و  $b$  ثابت لانگمویر که از رسم نمودار  $C_e/q_m$  در مقابل  $C_e$  بدست می‌آید [۳۳].

ایزوترم فروندلیچ بر اساس جذب تک لایه‌ای بر روی مکان‌های جذب هتروژن و دارای انرژی‌های نابرابر و غیرهمسان بنا نهاده شده است. به عبارت دیگر معادله فروندلیچ جذب را در یک سطح ناهمگون از نظر انرژی جذب بیان می‌کند و به صورت معادله (۸) تعریف می‌شود [۳۴]:

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (8)$$

که  $C_e$  غلظت تعادلی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم در لیتر و  $q_e$  ظرفیت جذب در زمان تعادل (میلی‌گرم بر گرم) و  $n$  و  $K_f$  ثابت‌های فروندلیچ هستند. نمودار مربوطه در نمودار ۵ نشان داده شده است.

## نتیجه گیری

فرایند حذف با استفاده از کامپوزیت کیتوزان ژئولیت برای حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از فاضلاب سنتتیک مورد استفاده قرار گرفت و تأثیر پارامترهایی همچون غلظت اولیه آنتی بیوتیک، pH محلول، دُز جاذب و زمان واکنش با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش و طرح مرکب مرکزی مورد بررسی قرار گرفت. غلظت اولیه آنتی بیوتیک دارای بیشترین اثر منفی و دُز جاذب بیشترین تأثیر مثبت را در فرایند حذف نشان دادند. همچنین نتایج نشان داد تحت

شرایط بهینه که شامل غلظت اولیه آنتی بیوتیک ۵ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۷، دُز جاذب ۲ گرم بر لیتر در طی ۳۷/۵ دقیقه ۹۷/۵٪ از آنتی بیوتیک حذف گردید.

## تشکر و قدردانی

بدین وسیله نویسندگان مقاله از معاونت فن آوری و تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی مشهد و همچنین مسئول آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت سرکار خانم محبراد تشکر و قدردانی می نمایند.

## References

- 1- Githinji LJ, Musey MK, Ankumah RO. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution* 2011;219(1-4):191-201.
- 2- Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 2006;63(2):269-76.
- 3- Akinremi C, Obaleye J, Amolegbe S, Adediji J, Bamigboye M. Biological activities of some fluoroquinolones-metal complexes. *International Journal of Medicine and Biomedical Research* 2012;1(1):24-34.
- 4- Bajpai SK, Bajpai M, Rai N. Sorptive removal of ciprofloxacin hydrochloride from simulated wastewater using sawdust: Kinetic study and effect of pH. *Water SA* 2012;38(5):673-82.
- 5- Heydari M, Hajar S. Inhibition effect of antibiotics ciprofloxacin and ofloxacin and hormone estradiol 17 valerat on the methanogenic activity of anaerobic biomass. *Iranian Journal of Health and Environment* 2011; 4(2):189-200 (In Persian).
- 6- Dolar D, Vuković A, Ašperger D, Košutić K. Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Environmental Sciences* 2011;23(8):1299-307.
- 7- Yu F, Sun S, Han S, Zheng J, Ma J. Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 2016;285:588-95.
- 8- Bagheri H, Afkhami A, Noroozi A. Removal of pharmaceutical compounds from hospital wastewaters using nanomaterials: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research* 2016; 3(1):1-18.
- 9- Sadeghi A, Dolatabadi M, Asadzadeh S, Jamali Behnam F. Ability of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* for biological removal of ciprofloxacin antibiotic in aqueous solution. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences* 2015;7(1):71-79 (In Persian).
- 10- Bautitz IR, Nogueira RFP. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2007; 187(1):33-39.
- 11- Kim I, Yamashita N, Kato Y, Tanaka H. Discussion on the application of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV processes as technologies for sewage reuse considering the removal of pharmaceuticals and personal care products. *Water*

Science and Technology 2009;59(5):45-55.

12-Elmolla ES, Chaudhuri M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. Journal of Hazardous Materials 2010;173(1):445-49.

13-Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water, A review. Chemosphere 2013;93(7):1268-87.

14-Vakili M, Rafatullah M, Salamatnia B, Abdullah AZ, Ibrahim MH, Tan KB, et al. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. Carbohydrate Polymers 2014;113:115-30.

15-Dolatabadi M, Alidadi H, Davoudi M. Comparative study of cationic and anionic dye removal from aqueous solutions using sawdust- based adsorbent. Environmental Progress & Sustainable Energy 2016; 35(4):1078-90.

16-Shukla A, Zhang Y-H, Dubey P, Margrave J, Shukla SS. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. Journal of Hazardous Materials 2002;95(1):137-52.

17-Sabar S, Nawi M, Ngah W. Photocatalytic removal of Reactive Red 4 dye by immobilised layer-by-layer  $\text{TiO}_2$ /cross-linked chitosan derivatives system. Desalination and Water Treatment 2016;57(13):5851-7.

18-Shaari N, Kamarudin SK. Chitosan and alginate types of bio-membrane in fuelcell application: An overview. Journal of Power Sources 2015;289:71-80.

19-Guaya D, Hermassi M, Valderrama C, Farran A, Cortina JL. Recovery of ammonium and phosphate from treated urban wastewater by using potassium clinoptilolite impregnated hydrated metal oxides as NPK fertilizer. Journal of Environmental Chemical Engineering 2016;4(3):3519-26.

20-Neshat AA, Ramazani AA, Heidari MR, Solimani N, Ahmadi A, Sheikhi Z, et al. Investigation of cadmium removal efficiency by clinoptilolite from aqueous solutions. Quarterly Journal of Zabol University of Medical Sciences and Health Services 2013;5(3):32-38 (In Persian).

21-Dehghani MH, Dehghan A, Alidadi H, Dolatabadi M, Mehrabpour M, Converti A. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by a new chitosan/zeolite composite from shrimp waste: Kinetic and equilibrium study. Korean Journal of Chemical Engineering 2017; 34(6):1-9.

22-Moffat AC, Osselton MD, Widdop B, Watts J. Clarke's Analysis of Drugs and Poisons: In Pharmaceuticals, Body Fluids and Postmortem Material. 4th ed. London: Pharmaceutical Press; 2011.

23-El-Shafey E-SI, Al-Lawati H, Al-Sumri AS. Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. Journal of Environmental Sciences 2013;24(9):1579-86.

24-Cheng Z, Gao Z, Ma W, Sun Q, Wang B, Wang X. Preparation of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles modified sawdust as the adsorbent to remove strontium ions. Chemical Engineering Journal 2012;209:451-57.

25-Salmani ER, Ghorbanian A, Ahmadzadeh S, Dolatabadi M, Nemanifar N. Removal of reactive Red 141 Dye from synthetic wastewater by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters. Iranian Journal

of Health, Safety and Environment 2016; 3(1):403-11.

26-Barisci S, Turkey O. Applications of response surface methodology (RSM) for the optimization of ciprofloxacin removal by electrocoagulation. Proceedings of the IWA Balkan Young Water Professionals Conference 2015 May. 10-12; Thessaloniki, Greece.

27-Yoosefian M, Ahmadzadeh S, Aghasi M, Dolatabadi M. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. Journal of Molecular Liquids 2017; 225:544-53.

28-Zaviska F, Drogui P, Blais J-F, Mercier G, Lafrance P. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> circular anode electrodes. Journal of Hazardous Materials 2011;185(2):1499-507.

29-Zhao Y, Tong F, Gu X, Gu C, Wang X, Zhang Y. Insights into tetracycline adsorption onto goethite: Experiments and modeling. Science of the Total Environment 2014;470:19-25.

30-Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. Bioresource Technology 2007;98(1):14-21.

31-Pengthamkeerati P, Satapanajaru T, Chatsatapattayakul N, Chairattanamanokorn P, Sananwai N. Alkaline treatment of biomass fly ash for reactive dye removal from aqueous solution. Desalination 2010;261(1-2):34-40.

32-Najafpoor AA, Soleimani G, Ehrampoush MH, Ghaneian MT, Salmani ER, Dolatabadi Takabi M. Study on the adsorption isotherms of chromium (VI) by means of carbon nano tubes from aqueous solutions. Environmental Health Engineering and Management Journal 2014;1(1):19-23.

33-Nemati sani O, Sadeghi A, Dehghan AA, Asadzadeh S, Dolatabadi M. Removal of nitrate from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae* biosorbent: Adsorption isotherms and kinetics. Journal of North Khorasan University of Medical Sciences 2014;6(2):441-49 (In Persian).

34-Ocampo-Pérez R, Rivera-Utrilla J, Gómez-Pacheco C, Sánchez-Polo M, López-Peñalver J. Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase. Chemical Engineering Journal 2012;213:88-96.